

유기태양전지의 최근 개발 경향

신원석 선임연구원 (한국화학연구원 에너지소재연구센터) | 진성호 교수 (부산대 화학교육과)

1. 서론

1.1 역사

최근 지구온난화 등의 환경문제로 청정 대체에너지의 필요성이 높아질 뿐만 아니라 좀 더 나은 삶을 누리기 위해 중국과 인도 등의 신흥 개발국을 중심으로 에너지의 소비가 급속히 늘어나고 있다. 현재 사용하고 있는 주 에너지원들은 매장량 기준으로 석유 41년, 천연가스 63년, 석탄 218년, 우라늄 63년으로 [1], 전체 에너지의 35% 이상을 차지하는 석유 고갈 속도가 더욱 가속화되리라 예상된다. 따라서 인류의 생존을 위해서 새로운 에너지원의 개발은 필수불가결한 상황이다. 이에 세계 각국은 수소/연료전지, 태양전지, 풍력 등의 대체 에너지원 개발에 국가적인 역점을 두고 있으며, 특히 에너지 자원량이 가장 많은 태양전지에 관심을 가지는 것은 당연한 귀결이랄 수 있다. 최근 5년간 세계 태양전지의 수요도 매년 35% 이상 비약적으로 증가하여 2006년 생산량 기준 2.5GW (설치량 기준 1.5GW), 150억 불에 이르고 있으며, 10년 후에는 현재의 반도체 시장 이상의 거대 시장을 형성할 것으로 전망되고 있다.

2006년에 생산된 태양전지의 약 90%가 결정질 실리콘 태양전지로 시장의 대부분을 장악하고 있는 실정이다. 그러나 결정질 실리콘의 높은 생산단가 때문에 아직은 시장이 정부의 보조금에 의존하고 있는 실정이다. 물론 제한된 석유자원으로 인한 고유가와 같은 간접적인 원인과 새로운 프로세스의 개발을 통한 생산성 향상이나 실리콘 웨이퍼의 두께를 줄이는 등의 직접적인 노력을 통해 경쟁력을 확보하고자 노력하고 있으나, 가능한 빨리 시장에서 경쟁력을 확보하는 보다 적극적인 방법으로 a-Si, CdTe 혹은 CIGS 등의 무기태양전지나 염료감응형태양전지/유기태양전지 등의 상대적으로 저렴한 신규 태양전지에 연구가 집중되고 있다. 특히 유기태양전지는 값싼 유기물을 사용함과 동시에 용액공정을 통한 대면적화가 가능하여 높은 생산성을 기대할 수 있을 뿐만 아니라, 전체 소자의 두께가 수백 nm에 불과하고 플렉시블하게 제작할 수 있어 무게와 두께, 형태에 제약이 적어 초소형 혹은 이동통신용 기기 등의 새로운 용도의 전원으로서의 응용 가능성이 기대되고 있다.

1985년 Eastman Kodak의 C. W. Tang이 [2] CuPc와 페릴렌 유도체를 각각 도너 (p-type) 물질과 억셉터 (n-type) 물질로 사용하는 이중층 구조의 최초 유

기태양전지를 개발하여 AM 2, 75 mW/cm²의 조건에서 0.95 %의 에너지 변환효율이 나오는 것을 보인 이후 이중층 구조의 Heterojunction 태양전지에 관한 연구는 꾸준히 진행되면서 2004년에는 Forrest 그룹에서 여기자 (Exciton) 억제층으로 BCP를 도입한 CuPc/C₆₀ 이중층 구조에서 AM 1.5, 4-12 sun 조건에서 4.2 %의 효율을 얻었다 [3]. 그러나 도너 물질과 엑셉터 물질의 표면에서 전하의 분리가 일어나는 유기태양전지의 특성을 고려하면, 이러한 이중층 구조는 여기자 이동거리 (약 10 nm)의 한계 때문에 에너지 변환효율의 향상에 한계가 예상된다. 이와 같은 문제점이 제기되던 시점인 1995년 Yu 등에 의해 Bulk-heterojunction 개념이 도입되었다 [4]. 기존의 플러렌 (C₆₀)이 유기용매에 대한 용해도가 낮아 반도체 고분자와 섞는 용액을 만들 때 상분리 현상이 일어나는 문제점이 있었다. 이러한 문제점을 Yu 등은 용해도가 향상된 플러렌 유도체를 도입하여 반도체 고분자와 섞이는 정도를 향상시켜 고분자와 플러렌 유도체의 접촉계면을 증대시킬 뿐만 아니라 빛을 받은 고분자에서 플러렌 유도체로의 전자 이동이 ~10⁻¹⁴ s의 짧은 시간에 거의 정량적으로 일어나는데 반해 분리된 전자와 정공은 ~10³ s의 긴 시간 동안 각각 플러렌 유도체와 고분자에서 비편재화된 상태로 존재하게 되고, 분리된 전하의 긴 수명은 전자와 정공의 음극과 양극으로의 이동 효율을 향상시킨다. 이러한 기술을 통해 제작된 ITO/MEH-PPV:PCBM (1:4)/Ca 구조의 태양전지는 단색광 (20 mW/cm², 430 nm) 하에서 2.9 %의 에너지 변환효율을 얻었는데, 이 값은 MEH-PPV/C₆₀ 이중층 구조의 태양전지에 비해서 70배 정도 성능이 향상된 것이다 [5]. 유기태양전지의 획기적인 발전은 2001년 Brabec 등에 의해 이루어졌는데, 이들은 반도체 고분자를 녹이는 유기 용매의 종류를 변화시키는 방법으로 고분자 사슬의 Conformation을 조절하여 2.5 %의 에너지 변환효율을 얻었다 [6]. 본론 부분에서 자세히 다루겠지만 이러한 Bulk-heterojunction 유기태양전지는 꾸준히 효율이 증가하여 현재 5 %까지 접근하고 있다. Bulk-heterojunction 유기태양전지의 비약적인 효율증가에 영향을 받아, 고분자의 경우처럼 스핀코팅에 의해 간단하게 Bulk-heterojunction 구조를 얻을 수 없는 단분자

를 이용한 태양전지의 경우도 Bulk-heterojunction 구조를 도입하려는 시도를 하고 있다. 그 예로 Forrest 그룹에서는 CuPc와 PTCBI를 6:1의 비율로 동시에 증착한 후 고온에서의 열처리를 통해 bulk-heterojunction 구조를 유도함으로써 같은 재료를 이중층 구조로 만든 태양전지에 비하여 효율이 2배 증가된 결과를 얻었고 [7], 2005년에는 CuPc층과 C₆₀층 사이에 CuPc와 C₆₀을 동시에 증착시킨 층을 도입하여 AM 1.5 G, 1 sun 조건에서 5 %의 에너지 변환 효율을 얻었다 [8]. 그러나 이러한 단분자 물질의 증착에 의한 방법은 스핀코팅을 사용하는 유기태양전지에 비해서는 방법이 번거롭고 비용이 많이 드는 방법이다. 유기태양전지의 경우는 최근 3~4년 사이에 새로운 소자 구성 및 제조 공정조건의 변화 등으로 효율의 신장이 두드러지고 있으며, 또한 도너 물질로 새로운 Low-band Gap 고분자의 개발과 엑셉터 물질로 새로운 나노입자를 적용하는 연구가 현재 활발하게 진행되고 있으므로 머지않아 새로운 획기적인 물질의 개발이 일어날 것이 기대된다. 더구나 수 100 nm 이내의 두께의 박막으로 태양전지를 만들 수 있는 유기태양전지의 장점 위에 대면적화가 용이하고 플렉시블한 형태의 태양전지에 적합한 유기태양전지의 특징은 향후 고분자 태양전지가 이동식 플렉시블 인포메이션 시스템의 전원과 같은 다양한 용도로의 응용이 가능하게 할 것이다.

선진국에서는 차세대 박막 태양전지에 대한 국가 차원의 지원도 아끼지 않고 있는데, 미국의 'Next Generation Solar Energy Projects', 유럽의 'ATHLET (Advanced Thin Film Technologies for Cost Effective Photovoltaics) 프로그램', 그리고 일본의 'R&D for Next Generation PV Systems 프로그램' 등이 대표적인 예이다. 또한 미국의 Konarka나 Plextronics 등의 회사들이 본 유기박막 태양전지의 발전 및 실용화 가능성에 주목하여 본격적인 개발 및 실용화 프로젝트를 이미 진행시키고 있음은 유익할 만하다.

1.2 유기태양전지의 구조 및 원리 [9]

유기태양전지는 무기태양전지의 단점인 고가의 제작비용을 해결하기 위하여 연구되기 시작하였으

며 최근 10여 년 동안 그 효율이 10배가량 증가하는 큰 성과를 거두고 있다. 전형적인 도너-억셉터 Heterojunction형 유기태양전지는 투명 지지체/투명전극/도너-억셉터 접합층/상대전극으로 구성되며 일반적으로 광자를 흡수하여 전자를 주는 재료를 전자 도너 (Electron Donor)라고 하며 대부분의 경우 유기 단분자의 경우 프탈로시 아닌 유도체나 메로시 아닌 유도체 등의 염료가 많고 고분자의 경우 폴리페닐렌비닐리텐 (PPV)나 그 유도체 (예를 들면, MEH-PPV, MDMO-PPV 등)들이 있다. 최근에는 Low-band Gap을 가지고 있으면 공기 중에서도 비교적 안정한 폴리티오펜 (PTh) 유도체 (예를 들면, P3HT, P3OT 등)를 많이 사용한다. 전자를 받는 재료를 전자 억셉터 (Electron Acceptor)라고 하며 대부분의 경우 플러렌 (C₆₀)이나 그 유도체, 또는 페리렌 (Perylene) 등이 있다.

또한 두 전극은 Indium Tin Oxide (ITO) 전극과 Al, Ca, Mg과 같은 낮은 일함수를 가지고 있는 금속 전극이다 (그림 1(a)). 두 전극의 일함수의 차이는 분리된 전하를 이동시킬 전기장을 형성한다. 일반적으로는 투명전극인 ITO 쪽이 양극으로, Al, Ca, Mg 등의 금속 상대전극을 음극으로 사용하나, 경우에 따라서 Au와 같은 높은 일함수의 금속을 양극으로 사용하는 경우도 있다. 유기태양전지는 유기활성층의 양쪽에 일함수가 높은 양극과 일함수가 낮은 음극의 접합으로 이루어져 있으며 이 경우 유기물에 빛이 조사되어 생성된 전자와 정공쌍 중 전자는 음극 쪽으로 정공은 양극으로 흘러 전기를 얻을 수 있다. 도너-억셉터 Heterojunction 구조의 태양전지는 두 가지 다른 물질 사이의 계면에서 전자 친화도의 차이에 의한 정전기력이 생성된다. 전자 억셉터 물질의 전자친화도가 전자 도너 물질보다 더 크면 그림 1(c)에서 보는 것과 같은 계면 전기장이 생성되고 전하가 분리된다. 일반적인 Heterojunction의 이중층 디바이스 (그림 5(b))에서 유기물 도너-유기물 억셉터 계면은 유기물-금속 계면보다 효율적으로 여기자를 분리한다. 또한 유기태양전지의 고효율을 위해서는 여기자의 확산문제를 해결하는 것이 중요하며 유기태양전지의 막을 얇게 하는 것이 좋을 수 있으나, 99%의 태양빛을 흡수하기 위해서는 적어도 50 nm이

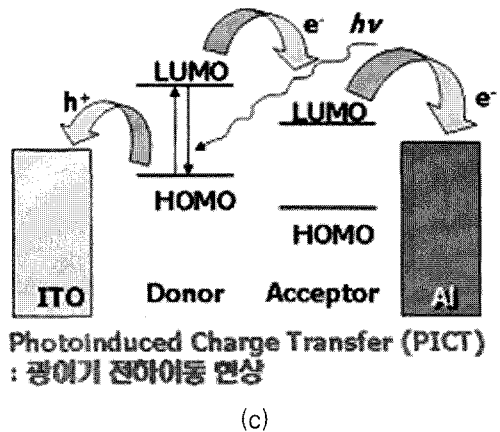
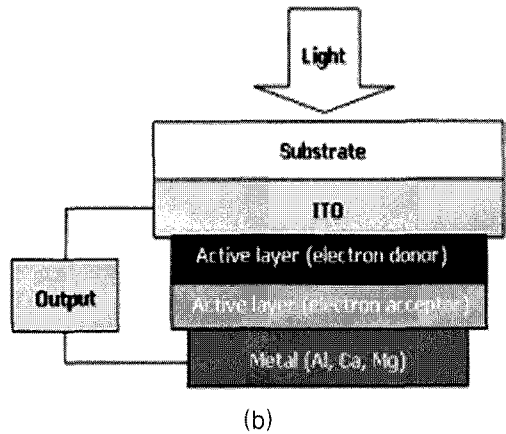
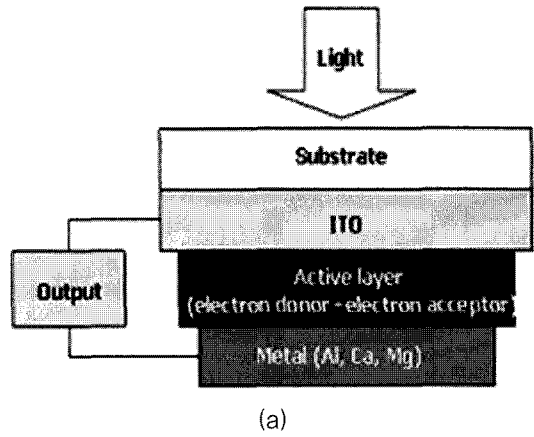


그림 1. 유기태양전지의 구조 및 구동원리.

상의 막 두께가 필요하다.

그림 1(c)는 광여기 전하이동 현상 (Photoinduced Charge Transfer Effect, PICT)을 통해 빛에 노출된 유기태양전지에서의 전기 생산의 구동원리 및 전자와 정공의 흐름을 관찰할 수 있다 [10]. 유기태양전지의 경우, 가장 보편적인 구조가 두 가지 종류의 물질의 층을 준비하는 이중층 구조이며, 최근에는 여러 가지 새로운 구조의 소자가 제작되고 있고 그 대부분은 두 가지 물질의 혼합층이 포함되어 있는 적층 구조이다 [11].

유기태양전지의 빛으로부터 전기를 얻는 과정을 크게 3단계로 나누어 볼 수 있는데, 각 단계의 효율을 극대화함으로써 전체 태양전지의 광전 변환효율의 향상을 기할 수 있다. 첫 번째 단계는 고분자가 태양빛을 흡수하는 단계이다. 고분자는 빛을 흡수함으로써 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)의 전자가 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)로 전이되어 여기자를 형성하게 된다. 고분자의 전도도에 따라 차이가 있기는 하지만 일반적으로 100 nm 내외의 두께의 활성층 (Active Layer)을 사용하고 있다. 따라서 이 두께에서 충분한 양의 태양빛을 흡수할 수 있어야 하므로 사용하는 고분자의 광 흡수 계수 (Absorption Coefficient)가 10^5 cm^{-1} 이상 충분히 커야 한다. 또한 650 nm 이하 파장에서의 태양 Flux는 전체 태양빛의 35 % 정도에 해당하므로 향후 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 보다 많은 태양 Flux를 이용할 수 있는 Low-band Gap 고분자의 개발이 필수적이다. 두 번째 단계는 태양빛을 흡수하여 생성된 여기자에서 전자와 정공을 분리하는 단계이다. 유기태양전지는 무기반도체의 p-n 결합을 이용한 무기태양전지와 같은 원리를 이용한다. 일반적으로 유기태양전지에서는 도너 (p-type) 물질로는 고분자를 사용하고 있으며, 억셉터 (n-type) 물질로는 LUMO가 고분자보다 낮은 다른 종류의 고분자나 플러렌 유도체, 나노 크기의 무기물들을 사용하고 있다. 즉 도너인 고분자에서 빛을 흡수하여 생성된 여기자는 억셉터의 경계면까지 이동한 후, 억셉터로 전자를 넘겨줌으로써 전자-정공쌍을 형성하게 된다. 무기태양전지의 경우 전자-정공쌍이 분리하는데 필요한 에너지가 수 meV에 불과하므로 상

온에서 자연스럽게 분리되는데 비하여, 유기태양전지의 경우는 ~100 meV의 에너지가 필요하다는 점에서 차이가 있다. 세 번째 단계는 분리된 전자와 정공이 소실되지 않고 무사히 음극과 양극으로 이동하는 것이다. 그러기 위해서는 활성층과 전극 계면에서의 손실을 최소화 해야 할 뿐만 아니라 활성층 내부에서 분리된 전자와 정공이 단락 되지 않고 전극으로 이동할 수 있는 경로의 형성이 되어야 하며 이때 도너와 억셉터 물질 내부에서도 정공과 전자의 이동속도가 충분히 빨라야 한다.

2. 본론

태양전지는 무기태양전지, 유기태양전지 그리고 염료감응형 태양전지로 크게 나누어 볼 수 있고, 다시 유기태양전지는 단분자 물질의 증착을 통해서 활성층을 도입하는 단분자 유기 태양전지와 고분자를 사용하기 때문에 스핀코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 방법과 같은 용액 공정으로 활성층을 도입할 수 있는 고분자 태양전지로 나누어 볼 수 있다 (그림 2). 여기서 다룰 유기태양전지는 일반적으로 고분자를 도너 물질로 사용하고, 억셉터 물질로는 도너 고분자에 비하여 전자에 대한 친화도가 큰 고분자나 무기물 나노입자 혹은 플러렌 유도체를 사용하고 있다. 본문에서는 도너 물질의 종류, 즉 고분자, 플러렌 유도체, 무기물의 경우로 나누어서 최근의 연구경향을 알아볼 것이고, 고분자에 플러렌이 공유결합으로 연결된 구조와 Low-band Gap 고분자의 개발에 관해서도 각각 하나의 장을 따로 두어 다루었다.

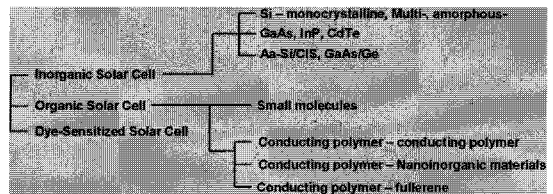


그림 2. 재료에 따른 태양전지의 종류.

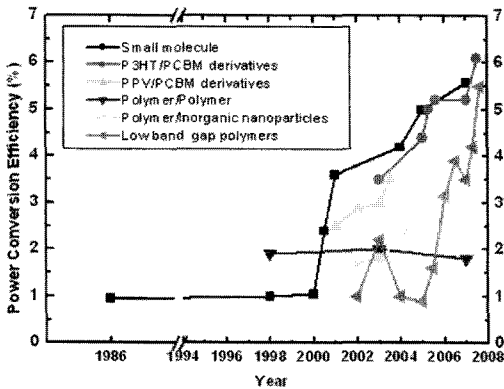


그림 3. 유기태양전지의 재료에 따른 효율 변화 추이.

이와 같은 기준에 따라 분류된 재료를 최근까지 발표된 논문을 근거로 분석해보면, 2000년 이전까지의 연구는 대부분 단분자 구조에서 이루어졌으며 효율은 1% 미만의 낮은 수준에 머물러 있다가, 2000년 이후 현재까지 꾸준한 소자 구조에 대한 연구 및 새로운 고분자와 다양한 Acceptor의 개발이 서로 맞물려 급속한 효율의 향상을 보여주고 있다 (그림 3). 2000년 초에 가장 먼저 단분자 유기박막 태양전지가 효율의 혁신이 이루어졌고, 뒤이어 PPV계와 PT계 Donor 고분자에 PCBM을 Acceptor로 적용한 태양전지로, 가장 최근에는 Low-band gap 고분자를 적용한 태양전지의 개발로 효율이 급속히 올라가고 있는 추세이다. 본 절에서는 이들 사용 재료를 기준으로 현재 진행되고 있는 기술동향을 간략히 살펴보고자 한다.

2.1 고분자-고분자

억셉터 물질로 전자친화도가 높은 고분자를 사용하면, 플러렌 유도체나 무기물 나노입자를 이용하는 경우에 발생하는 상 분리의 문제를 해결할 수 있으므로 더욱 균일한 활성층 박막을 형성할 수 있을 뿐만 아니라 장기 안정성에도 도움이 될 것이다. Halls 등은 MEH-PPV 도너 고분자에 CN-PPV 고분자를 억셉터 물질로 사용하여 태양전지를 제작한 결과 550 nm 단색광에서 0.6 V의 개방전압에 양자효율 6%에 해당하는 단락전류 (에너지 변환효율은 1% 미

만)를 얻었다 [12].

이후 Veenstra 등은 [13] MDMO-PPV에 억셉터 고분자인 PCNEPV를 1:1로 섞어서 활성층을 형성하고 여기에 다시 순수한 PCNEPV를 아세톤에 녹여서 한 번 더 스핀 코팅하여 AM 1.5, 1000 W/m² 조건에서 단락전류 1.80 mA/cm², 개방전압=1.3 V 그리고 필팩터(FF)=32%에 0.75%의 에너지 변환효율을 보여 주었다 (그림 4).

유기태양전지의 경우 이론적으로 고분자/고분자 다층 구조의 소자 제작이 가능하다. 그러나 현실적으로는 먼저 생성된 박막에 두 번째 고분자 층을 스핀 코팅의 방법으로 도입할 경우 처음에 도입된 고분자층이 두 번째 고분자를 녹인 유기 용매에 녹는 문제점이 발생한다. 이를 극복하는 방법이 "Lamination 방법"이다. Sariciftci 등은 Lamination 방법을 사용하여 도너 물질인 POPT와 억셉터 물질인 MEH-CN-PPV를 각각의 전극에 코팅한 후 Lamination 기법을 이용하여 두 박막의 접촉을 향상 시킴으로써 AM 1.5 조건에서 1.9%의 에너지 변환 효율을 보여주었다 (그림 5)[14].

2.2 고분자-플러렌 유도체

용해도를 증가시킨 플러렌 유도체의 도입으로 고분자와 플러렌 유도체의 섞임 현상이 향상되고 이러한 특성을 이용한 Bulk-heterojunction 유기태양전지의 개발이 야말로 최근 10년간 유기태양전지의 효율이 급속히 향상될 수 있었고 상업화를 위한 가능

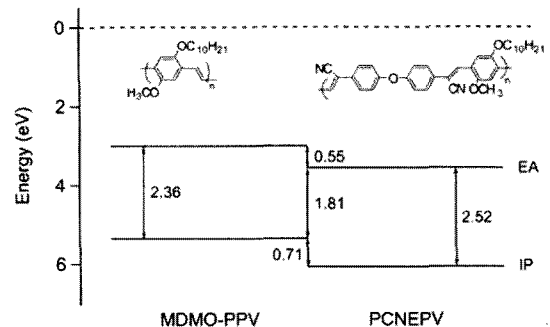


그림 4. MDMO-PPV와 PCNEPV의 구조 및 에너지 준위.

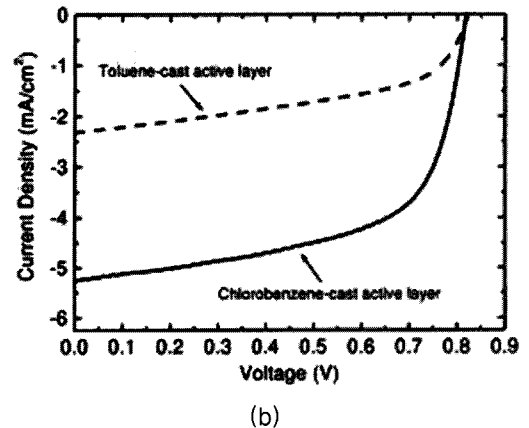
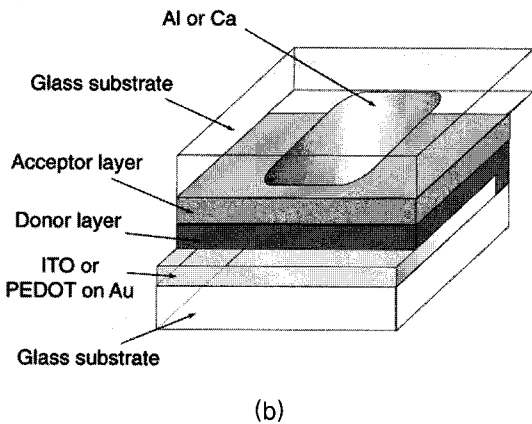
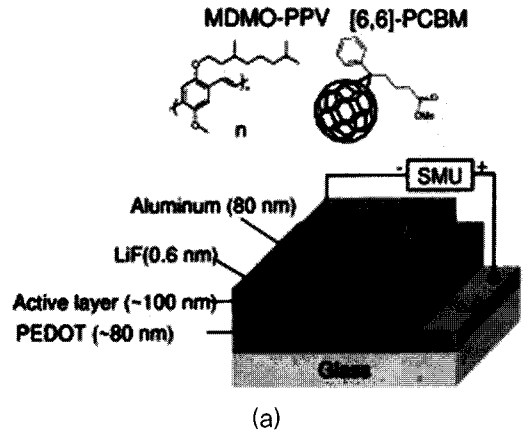
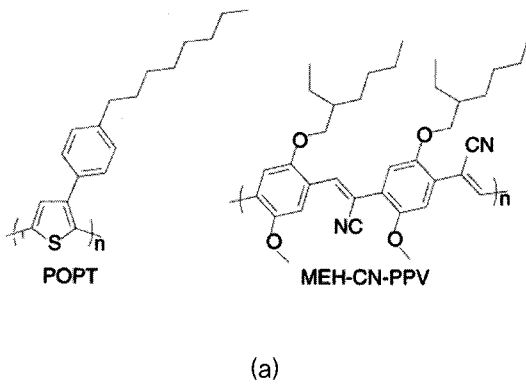


그림 5. POPT와 MEH-CN-PPV의 구조 (a) 및 laminated 소자 구조 (b).

그림 6. Brabec의 MDMO-PPV:PCBM 태양전지의 (a) 소자 구조 (b) 용매에 따른 J-V 특성.

성을 마련한 초석이랄 수 있다.

초기에 플러렌 유도체와 함께 사용한 고분자는 주로 MEH-PPV, MDMO-PPV와 같은 PPV계 고분자였다. Brabec 등은 [6] 2001년 MDMO-PPV와 플러렌 유도체인 [6,6]-PCBM의 혼합물을 활성층으로 도입할 때 사용하는 용매를 톨루엔에서 클로로벤젠으로 바꿈으로써 에너지 변환 효율이 0.9%에서 2.5%로 향상됨을 보여주었다 (A.M 1.5, 80 mW/cm²) (그림 6).

PCBM과 섞어서 사용하는 도너 고분자로 P3HT를 사용하면, Sariciftci 등의 결과에서 보듯이 후 처리를 하지 않은 소자의 경우 0.4%의 낮은 효율을 보여주지만, 소자를 만든 후 75도에서 4분 동안 열처리를 하

면 효율이 2.5%로 급격하게 향상되는데 그 이유는 열처리 과정에서 P3HT 고분자의 결정성이 증가하고 이렇게 증가된 결정의 면을 따라 정공의 흐름이 원활하게 되었기 때문이다. 여기에 또다시 열처리 과정 중에 외부에서 전기장을 걸어주면 효율이 3.5%까지 증가된다 (A.M 1.5, 80 mW/cm²의 조건) (그림 7)[15].

2005년 Yang Yang 그룹에서는 P3HT:PCBM=1:1인 활성층을 210~230 nm의 두꺼운 두께로 도입할 때 스프인코팅 후에 활성층에 포함되어있는 용매를 서서히 건조시키는 방법을 통해 효율이 증가됨을 보고 하였다. 용매를 20초 정도로 빨리 증발시킬 경우 정공과 전자의 이동도는 각각 $\mu_h = 5.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

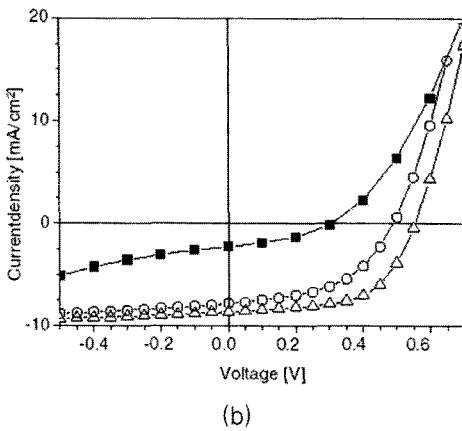
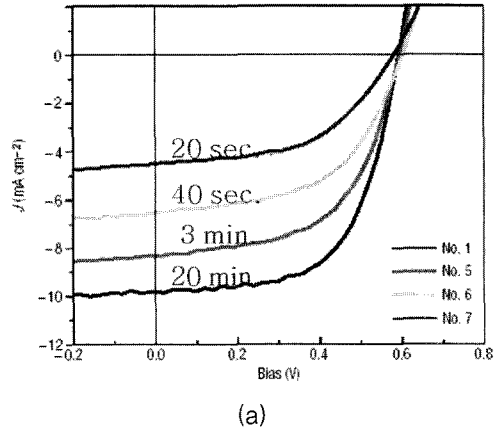
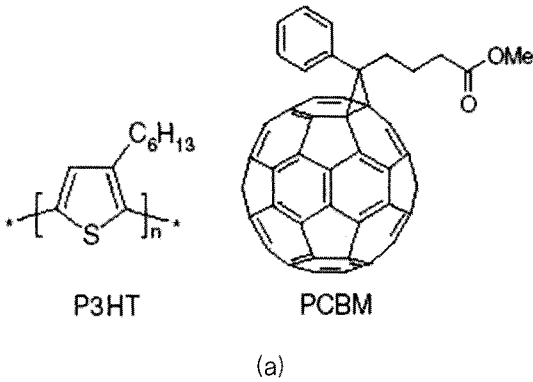


그림 7. P3HT와 PCBM의 구조 및 이들로 만든 소자의 후 처리에 따른 I-V 곡선 변화 (■ : 열처리하기 전, ○ : 75 °C 4분 열처리 △ : 전기장을 걸어주며 75 °C 4분 열처리).

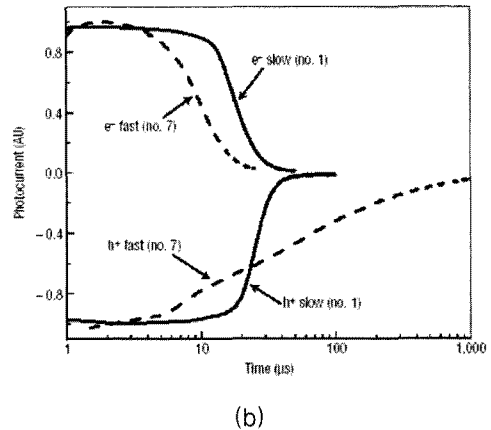
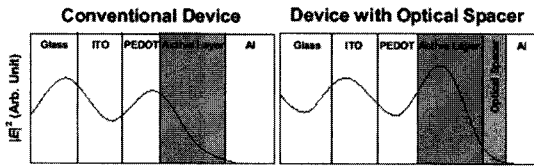


그림 8. P3HT와 PCBM의 구조 이들로 만든 소자의 건조 조건에 따른 (a) J-V 곡선 변화와 (b) 전자와 정공의 이동도 변화.

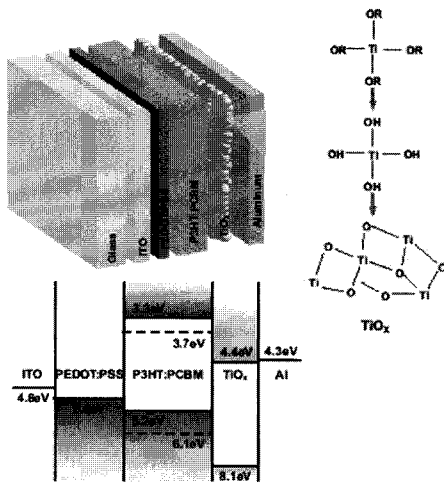
와 $\mu_e = 1.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 전자의 이동속도가 약 2 order 정도 빠르는데, 용매를 20분 이상 서서히 증발시킴으로써 P3HT의 결정성이 증가되고 그에 따라 정공과 정공의 이동도가 각각 $\mu_h = 5.1 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 $\mu_e = 7.7 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 차이가 거의 없게 된다. 이러한 전자와 정공의 이동도의 조화로 에너지 변환 효율이 A.M 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서 4.4 %까지 향상됨을 보여주었다. 이때 110 °C에서의 열처리가 가장 좋은 효율을 보여주었다(그림 8)[16].

Heeger 그룹도 P3HT:PCBM=1:0.8로 구성된 100 nm 정도의 비교적 얇은 활성층을 가지는 소자를 음극까지 모두 도입한 후 150 °C에서 30분 후 처리를 해

춤으로써 고분자의 결정성의 향상과 활성층과 전극 계면 접촉이 좋아져 전자와 정공의 이동과 전극에서의 전하의 수집이 용이해져서 직렬저항이 줄어들게 되며, 이러한 효과로 A.M 1.5, 80 mW/cm²의 조건에서 5 %에 접근하는 효율을 발표하였으며 [17], 곧이어 올해 초에는 활성층과 알루미늄 음극 사이에 TiOx 층을 옵티컬 스페이서로 도입하여 활성층에 도입되는 광량을 증대시켜 5 %대의 효율이 달성되는 성과를 얻었다(그림 9)[18]. 현재 이 그룹에서는 이러한 150 °C에서 후처리 하는 방법과 TiOx 층을 도입하는 방법을 조합하여 더 높은 효율의 태양전지 개발에 집중하고 있다고 하니 결과가 기대된다.



(a)



(b)

그림 9. TiO_x가 도입된 P3HT:PCBM 태양전지 (a) 내부에서의 옵티컬 전기장의 세기의 제곱을 공간에서의 분포도 구조 (b) 소자 구조 및 에너지 준위.

현재까지 가장 좋은 효율을 보이고 있는 고분자-플러렌 유도체의 조합은 P3HT/PCBM 이라고 할 수 있다. 이 두 물질의 혼합물로 활성층을 만들 때 두 물질의 비율변화, 전처리 혹은 후처리 조건의 변화, 사용 용매 등 그 제작과정의 변화에 따라 효율의 차이가 크게 나타나고 있는데, 그것은 이러한 조건변화에 따라 P3HT와 PCBM의 결정화 정도와 두 물질의 혼합 정도의 조절이 원인이라고 생각된다. 다시 말해 P3HT와 PCBM은 충분히 잘 섞여있어 빛을 흡수해서 형성된 P3HT 고분자의 여기자가 확산할 수 있는 거리인 약 10 nm 이내에 PCBM이 존재하여 전자

분리가 일어나야 한다. 이러한 조건을 만족하는 동시에 P3HT는 충분히 결정화가 되어있으며 또한 결정화된 P3HT가 잘 연결되어있어 분리된 정공이 결정화된 P3HT 고분자의 면을 따라 양극으로 빠르게 이동할 수 있어야 하고, 마찬가지로 PCBM의 경우도 완성된 소자 안에서는 결정성을 유지하는 동시에 받아들인 전자가 음극으로 무사히 도달할 있도록 연결된 전자 이동 경로를 형성하고 있어야 한다. 따라서 소자 제작의 초기에는 두 물질이 잘 섞이는 용매를 사용하는 것이 중요하고, 열처리 과정을 통하여 P3HT와 PCBM 물질이 적당히 상분리가 일어남과 동시에 결정화도를 높이는 것이 중요하다.

2.3 고분자 플러렌 결합체

앞장에서 다룬 고분자-플러렌 유도체의 조합의 경우 사용하는 플러렌 유도체의 경우 대부분 플러렌에 용해도를 높이기 위해 플러렌에 비하면 상대적으로 적은 부분을 차지하는 유기 치환기를 붙여 놓은 것이다. 그렇기 때문에 전체적으로 보면 조금 약화되기는 했지만 플러렌 자체의 결정화 성질을 그대로 가지고 있다. 따라서 고분자와 플러렌 유도체를 균일하게 섞는 것은 상당히 어렵고, 또한 소자 제작 후의 열처리 과정을 통하여 고분자와 섞여있던 플러렌 유도체가 분리되어 나와서 자체적으로 결정화를 이루는 경향이 있다. 이러한 열화에 의해 고분자와 플러렌 유도체의 분리가 일어나는 현상은 실제 태양전지를 사용하는 관점에서 본다면 큰 단점일 수도 있다. 즉 생산된 태양전지는 약 20년가량 사용할 것이 기대되는데 사용 중 고분자와 플러렌 유도체와의 상분리로 태양전지의 효율에 악영향을 미칠 수도 있기 때문이다. 이러한 걱정들을 불식시키기 위해 연구되고 있는 것이 공액 분자 가지에 플러렌을 도입하는 방법이다. Janssen 등은 그림 10에서 보는 바와 같은 4개의 페닐링 구조에 하나의 플러렌이 치환된 PPV 계의 고분자를 활성층으로 사용한 태양전지를 제작하여 A.M 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서 단락전류 0.42 mA/cm², 개방전압 0.83 V 그리고 필팩터 0.29를 얻었다 [19]. 그 이외에도 PTh 주쇄에 플러렌을 치환기로 도입한 고분자들 [20] 또는 길이가 일정하게 정해진 올리고머에 플러렌을 도입한 연구들이 많이

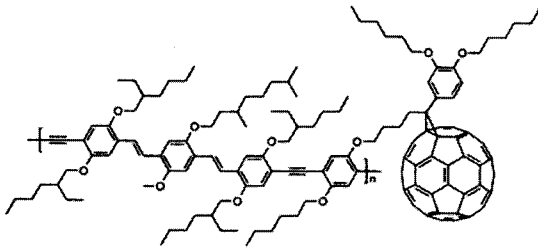
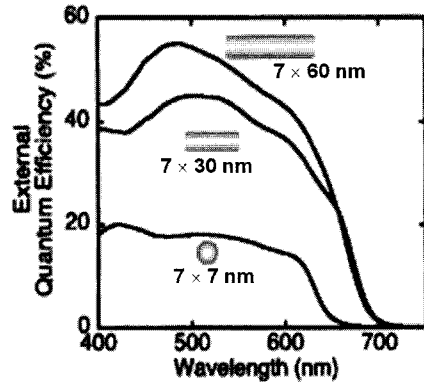


그림 10. Janssen 그룹의 플러렌을 가지로 가지는 공액 고분자의 구조.

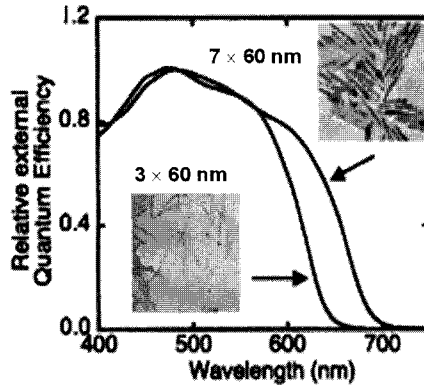
수행되고 있으나 [20,21] 아직 효율은 고분자-플러렌 유도체의 블렌딩에 미치지 못하고 있는 실정이다. 그러나 아직 연구가 초기단계여서 새로운 개념을 도입한 물질의 디자인과 새로운 물질에 적합한 소자 제작 조건의 확립이 뒤따른다면 머지않아 더욱 향상된 결과들이 발표될 것이라고 기대된다.

2.4 고분자-무기물

역셉터 물질로 나노 무기물을 사용하는 태양전지 중 현재까지 가장 좋은 효율을 보여주는 것이 CdSe 나노입자를 사용하는 예라 할 수 있다. 도너 고분자로 P3HT를 사용하고 CdSe 나노입자를 역셉터 물질로 사용하는 경우 CdSe 나노입자의 형상에 따라 광전 변환 양자 효율이 달라지며, $7 \times 60 \text{ nm}$ 크기의 CdSe 입자를 사용한 경우에 AM 1.5 G에서 1.7%의 가장 좋은 에너지 변환 효율을 보여준다 (그림 11)[22]. 이것은 막대 모양의 입자 형태가 구형의 경우보다 전하분리된 전자를 더 효과적으로 음극으로 전달하기 때문이라 생각되어진다. 그러나 막대 형태는 아무래도 박막에 평행한 방향으로 배열되는 경향이 강하다. 이러한 문제점을 해결하고자 하는 노력으로 테트라포드 CdSe 입자를 도입하여 박막의 수직방향으로의 전자 이동도를 향상시키려는 노력들이 되어오고 있다. OC_1C_{10} -PPV 고분자와 테트라포드 CdSe 나노입자의 혼합물로 제조한 태양전지의 경우 A.M 1.5, 93 mW/cm^2 의 조건에서 1.8%의 에너지 변환 효율을 보여주고 있으며 [23], 최근에는 트리클로로벤젠을 용매로 사용하여 A.M 1.5, 89.9



(a)



(b)

그림 11. CdSe 나노입자를 이용한 태양전지의 광전 변환 양자효율 (a) 나노입자의 길이에 따른 효율 변화 (b) 나노입자의 두께에 따른 효율 변화.

mW/cm^2 의 조건에서 평균 2.1%, 최고 2.8%의 에너지 변환효율을 보고하고 있다 [24].

Kwong 등은 TiO_2 나노입자와 P3HT 고분자를 이용한 Bulk-heterojunction 태양전지를 만들 때 TiO_2 나노입자의 함량이 40% 이하이거나 70% 이상인 경우에는 P3HT 자체만을 사용한 경우보다 오히려 효율이 떨어지고, TiO_2 나노입자의 함량이 50%에서 60% 사이에서 급격하게 효율의 증가됨을 확인하였다. TiO_2 나노입자의 함량이 60%일 때 가장 좋은 효율을 보였는데, 이때 용매가 클로로폼, THF, 클로로벤젠, 자일렌으로 바뀔 때 따라 AM1의 조건에서 에너지 변환 효율이 0.03%, 0.09%, 0.17%, 0.42%로 증

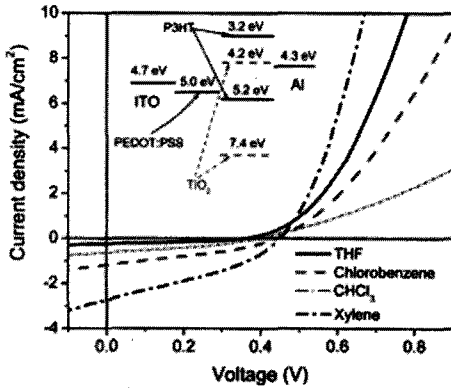


그림 12. P3HT:TiO₂ 태양전지의 용매 변화에 따른 I-V 특성 비교.

가됨을 보여주었다(그림 12)[25].

2.5 Low-band Gap 고분자

5% 근처의 에너지 변환 효율을 보고하고 있는 P3HT/PCBM 고분자 태양전지의 광전변환 양자효율을 살펴보면 최대 90%의 효율을 보여주며 흡수 영역의 평균도 70% 가량이 되는 것을 알 수 있다 [18]. 이것으로부터 P3HT/PCBM 시스템을 사용해서 10% 근처의 에너지 변환 효율은 얻는 것은 상당히 어려울 것이라는 추론이 가능하다. 그림 13은 MDMO-PPV:PCBM (1:4) 박막의 흡수 스펙트럼과

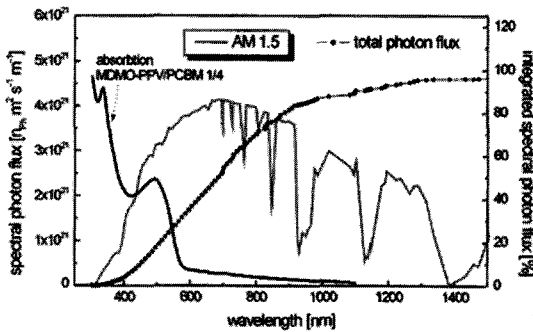


그림 13. AM 1.5 스펙트럼과 MDMO-PPV:PCBM (1:4) 박막의 흡수 스펙트럼의 비교.

태양빛 스펙트럼의 비교한 예이다. 즉 Band Edge가 600 nm 근처인 MDMO의 경우 600 nm 이하 파장의 빛을 모두 흡수한다고 하더라도 태양으로부터의 포톤 플럭스의 28% 밖에 사용할 수 없으며, 650 nm 근처의 Band Edge를 가지는 P3HT의 경우도 28% 밖에는 사용할 수 없다. 따라서 10%대의 에너지 변환 효율을 얻기 위해서는 Band Gap이 낮은 고분자를 사용하여 보다 넓은 영역의 태양빛을 이용하는 것이 필요하다 [26].

Low-band Gap 고분자를 만들기 위해서는 고분자의 방향족성을 유지시키고, 공액길이를 늘리고, 치환기와 가지의 적절한 선택을 고려해야 하는데, 최근에는 전자가 풍부한 부분과 전자가 부족한 부분이 고분자 주쇄에 교대로 들어가 있는 Push-pull 개념을 도입한 형태의 고분자를 많이 개발하고 있다. 그림 14에는 최근에 개발한 Low-band Gap 고분자 중 좋은 에너지 변환효율을 보여주고 있는 몇 가지 고분자의 구조를 보여주는데 대부분이 Benzothiadiazole 그룹과 같은 전자를 당기는 그룹을 도입하는 Push-pull 개념을 이용하여 Low-band Gap 고분자를 얻고 있음을 알 수 있다. 2003년 Andersson 그룹에서 발표한 PFDTBT의 경우 약 650 nm 근처의 흡수 Band Edge를 가지며 PFDTBT:PCBM를 1:4의 비율로 섞어서 만든 태양전지의 경우 A.M 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서 개방전압 1.04 V, 단락전류 4.66 mA/cm², FF = 0.46에 2.2%의 에너지

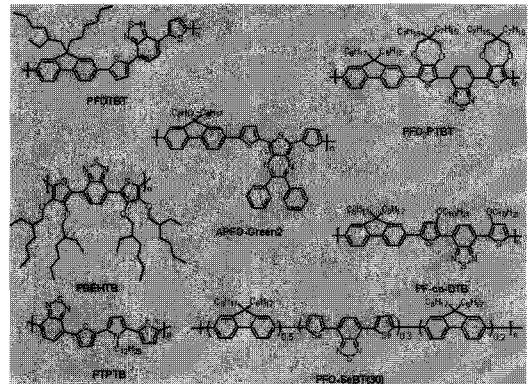


그림 14. Low-band Gap 고분자들.



지 변환 효율을 얻었다 [27]. 여기서 개방전압이 1 V가 넘었다는 점은 주목할 만한 점이다. 비슷한 구조에 티오펜을 셀레노펜으로 치환한 PFO-SeBT(30) [28]과 티오펜의 3번 위치에 데실옥시 그룹을 치환한 PF-co-DTB의 [29] 경우 각각 1.87 eV, 1.78 eV의 Band Gap을 가지고 1%, 1.6%의 에너지 변환효율을 보여준다. 본 그룹에서 용해도와 전도도의 향상을 도모하기 위해 두개의 헵틸이 치환된 1,3-디옥시 프로필렌을 티오펜의 3,4 위치에 도입한 PFO-PTBT의 경우 Band Gap 1.73 eV에 0.5%의 에너지 변환 효율을 보여주었다. 싸이오펜의 3,4 위치에 에틸 헥실 옥시 그룹을 도입한 PBEHTB의 경우 1.55 eV의 낮은 Band Gap을 가지고 0.9%의 에너지 변환효율을 보여준다 [30].

피롤 그룹이 싸이오펜 사이에 도입된 PTPTB의 경우 약 1.6 eV의 Band Gap에 1%의 효율을 [31] 그리고 벤조싸이아다리아졸 대신에 싸이아노파이라진 그룹을 전자 당기는 부분으로 도입한 APFO-Green2의 경우 광전변환 양자효율 측정 시 Onset이 850 nm에서 나타나고, A.M 1.5, 100 mW/cm²의 조건에서 0.9%의 에너지 변환효율을 나타낸다 [32].

3. 결론

용액공정으로 손쉽게 활성층을 도입할 수 있는 유기태양전지는 무기태양전지에 비하여 제작단가가 저렴하다는 장점 이외에도 수 100 nm 이내의 두께의 박막으로 만들 수 있으며 플렉시블한 구조로의 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있어 미래 이동식 정보시스템의 에너지원으로서의 가능성을 제시하는 등 다양한 용도로의 응용이 기대된다. 유기태양전지는 최근 3~4년 사이에 효율의 증가가 두드러져 현재 5%대의 에너지 변환효율을 달성하고 있다. 그러나 실제 생활에 응용하기 위해서는 10%대 근처의 효율이 필요하다. 그러나 현재 사용되고 있는 P3HT/PCBM의 조합을 이용하는 태양전지로는 P3HT의 흡수영역의 한계 때문에 10%의 효율을 달성하기에는 무리가 있을 수 있다. 따라서 더 넓은 영역의 빛을 흡수할 수 있는 새로운 Low-band Gap 고

분자의 개발하던지 혹은 P3HT에 새로운 조합의 엑셉터 물질을 도입하여 개방전압을 향상시키던지 아니면 고분자와 엑셉터 물질 모두를 바꾸던지 하는 노력이 필요하다. 또한 유기태양전지의 경우 같은 재료라도 사용 용매, 열처리 조건, 건조조건 등의 미세한 제조 공정조건과 소자의 구조의 변화 따라서 그 효율의 기복이 상당히 심한 분야이다. 따라서 향후 10%대의 유기태양전지의 개발을 위해서는 재료를 담당하는 화학, 재료, 고분자공학과 등과 소자의 설계 및 구동원리를 연구하는 물리, 전자공학과 등과의 학제간 연구가 필수적이다 [33].

참고 문헌

- [1] http://www.kaeri.re.kr/3_2.htm
- [2] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48, 183.
- [3] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 3013.
- [4] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* 1995, 270, 1789.
- [5] G. Yu, A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, 1995, 78, 4510.
- [6] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78, 841.
- [7] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature*, 2003, 425, 158.
- [8] J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* 2005, 17(1), 66.
- [9] 이창희, 권장혁, 신원석, 윤웅찬, 박남규, 김미라, 진성호, 조성환, 유기LED 및 응용기술, 플라스틱정보소재연구센터 및 유기LED 기술개발 산학협력 지원사업단, 도서출판 뉴-워드사, 2005, 293-351.
- [10] J. H. Schon, Ch. Kloc, and B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77, 2473.
- [11] L. Chen, Dimitri Godovsky, Olle Inganas, Jan C. Hummelen, R. A. J. Janssens, M. Svensson, and M. R. Andersson, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 1367.
- [12] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature* 1995, 376, 498.
- [13] S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, M. M. Koetse, J. Sweelssen, J. A. M. Bastiaansen, H. F. M. Schoo, X. Yang, J. Loos, U. S. Schubert, M.

M. Wienk, *Chem. Mater.* 2004, 16, 2503.

[14] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, 1998, 395, 257.

[15] T. Munters, T. Martens, L. Goris, V. Vrindts, J. Manca, L. Lutsen, W. D. Ceuninck, D. Vanderzande, L. D. Schepper, J. Gelan, N. S. Sariciftci, C. J. Brabec, *Thin Solid Films*, 2002, 403-404, 247.

[16] F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 85.

[17] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature Mater.* 2005, 4, 864.

[18] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1617.

[19] J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* 2006, 18, 527.

[20] A. M. Ramos, M. T. Rispens, J. K. J. van Duren, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 6714.

[21] J. Roncali, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 483.

[22] J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 31.

[23] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* 2002, 295, 2425.

[24] B. Sun, E. Marx, N. C. Greenham, *Nano Lett.* 2003, 3, 961.

[25] B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.* 2005, 97, 014941.

[26] C. Y. Kwong, A. B. Djurišić, P. C. Chui, K. W. Cheng, W. K. Chan, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 384, 372.

[27] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* 2006, 18(6), 789.

[28] M. Svensson, F. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs, M. R. Andersson, *Adv. Mater.* 2003, 15(12), 988.

[29] R. Yang, R. Tian, J. Yan, Y. Zhang, J. Yang, Q. Hou, W. Yang, C. Zhang, Y. Cao, *Macromolecules*, 2005, 38, 244.

[30] C. Shi, Y. Yao, Y. Yang, Q. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128(27), 8980.

[31] M. M. Wienk, M. P. Struijk, R. A. J. Janssen, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 422, 488.

[32] C. J. Brabec, C. Winder, N. S. Sariciftci, J. C.

Hummelen, A. Dhanabalan, P. A. van Hal, R. A. J. Jansse, *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12(10), 709.

[33] F. Zhang, E. Perzon, X. Wang, W. Mammo, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15(5), 745.

[34] 신원석, 진성호, *고분자과학과 기술*, 2006, 17, 416.

저자약력



성명 : 신원석

◆ 학력

- 1990년 연세대 화학과 이학사
- 1992년 한국과학기술원 화학과 이학석사
- 1995년 한국과학기술원 화학과 이학박사

◆ 경력

- 1995년 - 1999년 삼성종합화학 선임연구원
- 1999년 - 2002년 미국 아리조나주립대학 Post Doc.
- 2002년 - 2003년 미국 노스웨스턴대학 Post Doc.
- 2003년 - 2004년 포스텍 초분자연구단 선임연구원
- 2004년 - 2007년 부산대 플라스틱정보소재연구센터 IT 연구교수
- 2007년 - 현재 한국화학연구원 에너지소재연구센터 선임연구원



성명 : 진성호

◆ 학력

- 1988년 부산대학교 화학과 이학사
- 1990년 한국과학기술원 화학과 이학석사
- 1993년 한국과학기술원 화학과 이학박사

◆ 경력

- 1993년 - 1999년 삼성종합기술원 선임연구원 책임연구원
- 1999년 - 현재 부산대 화학교육과 조교수, 부교수